

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239289

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/16	K F P	7107-4 J		
C 0 8 J 3/20	C E Q B	9268-4 F		
3/24	C E Q A	9268-4 F		
C 0 8 K 3/04	K D Z	7167-4 J		
3/36	K E F	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-307369

(22)出願日 平成4年(1992)11月17日

(31)優先権主張番号 P 4 1 4 1 9 7 5 : 8

(32)優先日 1991年12月19日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 592237644

デグサ アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 6000 フランクフルト

アム マイン ヴァイスフラウエンシュ

トラーセ 9

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 ジークフリート ヴォルフ

ドイツ連邦共和国 ボルンハイムメルテ

ン ヴァイエルシュトラッセ 28

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加硫可能ゴム組成物およびその加硫方法

(57)【要約】

【構成】 本発明の加硫可能ゴム組成物は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムまたはエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムとジエン系ゴムとのブレンド物と、特定のアルコキシシラン化合物と、比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ (BET吸着量)である微粉珪酸および/または珪酸塩とを含有してなる。また本発明の加硫方法は、このようなゴム組成物を特定の条件下で加硫することからなる。

【効果】 本発明の加硫可能ゴム組成物は、動的特性に優れるとともに、機械的特性、耐動的疲労性および耐熱老化性に優れるという効果があり、また本発明の加硫方法は、上記のような効果を有する加硫ゴムを提供することができる。

1

2

【特許請求の範囲】

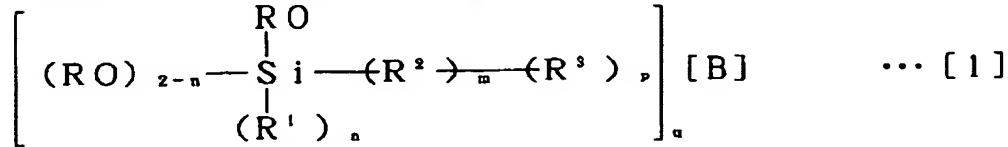
【請求項1】エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム (EPDM) と、

下記的一般式 [1] または一般式 [2] で表わされるアルコキシシラン化合物の少なくとも1種類と、

*

* 比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET吸着量: ISO 5794/1, Annex D) である微粉珪酸および/または珪酸塩とを含有してなることを特徴とする加硫可能ゴム組成物;

【化1】



【式 [1]】において、Rは、炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、
R¹は、炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基であり、
nは、0、1または2であり、
R²は、炭素原子数が1~6である、2価の直鎖状または分枝状の炭化水素基であり、
R³は、炭素原子数6~12のアリーレン基であり、

※ mおよびpは、それぞれ0または1であり、かつ、mとpとが同時に0となることはなく、
qは、1または2であり、
Bは、qが1であるとき-SCNまたは-SHであり、
またqが2であるとき-S_x- (式中のxは2~8の整数である) である、

【化2】



【式 [2]】において、Rは、炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、
R¹は、炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基であり、
nは、0、1または2であり、
R⁴は、炭素原子数が2~20である、1価の直鎖状または分枝状の不飽和炭化水素基である。

【請求項2】ゴム組成物が、100重量部のゴム成分に対して微粉珪酸および/または珪酸塩を含有し、比表面積 1 m^2 当たり 0.1×10^6 モル~ 13.5×10^6 モルのアルコキシシリル基が利用可能であるような量でアルコキシシラン化合物が用いられていることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】前記微粉珪酸および/または珪酸塩を、前記ゴム成分に配合する前にアルコキシシラン化合物と混合および/または反応させることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のゴム組成物。

【請求項4】ゴム組成物が、さらに、 $5 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するカーボンブラックおよび/または $1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する無機充填剤を、ゴム成分100重量部に対して、それぞれ $0.1 \sim 60$ 重量部および $0.1 \sim 100$ 重量部の量で含有することを特徴とする請求項1~請求項3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項5】前記EPDMが、50~83モル%のエチレンを含有することを特徴とする請求項1~請求項4のいずれかに記載のゴム組成物。

★【請求項6】前記EPDMが、ヨウ素価8~30を示すことを特徴とする請求項1~請求項5のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項7】前記EPDMが、ムーニー粘度 (MS₁₊₄, 160℃) 40~80のエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項1~請求項6のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項8】ゴム組成物が、他のゴムまたはプラスチックをさらに含有することを特徴とする請求項1~請求項7のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項9】ゴム組成物を、100~270℃で、加熱温度に応じて1~150分間加熱することを特徴とする請求項1~請求項8のいずれかに記載のゴム組成物の加硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、耐熱性および耐疲労性に優れるとともに、動的特性に優れる、すなわち、tan δ値の低く、自動車タイヤ、防振ゴム材料等の用途に好適なEPDM共重合体ゴムを含有する加硫可能ゴム組成物およびそのゴム組成物の加硫方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】天然ゴム (NR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR) などのジエン系ゴムは、耐動的疲労性および動的特性に優れるゴムとして知られており、自動車タイヤおよび防振ゴ

ムの原料ゴムとして使用されている。しかしながら、昨今、これらのゴム製品が使用される環境が大きく変化し、ゴム製品の耐熱性、耐候性の向上が求められている。

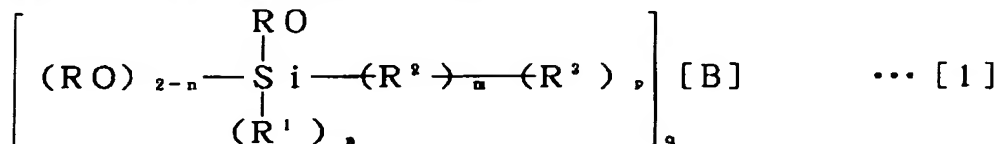
【0003】自動車タイヤでは、トレッドおよびタイヤサイドウォールが、特に耐候性が求められている。しかしながら、現行ジェン系ゴムが具備する優れた耐疲労性、動的特性を保持し、しかも、良好な耐候性を有するゴムは従来なかった。

【0004】そこで、耐動的疲労性および動的特性に優れたジェン系ゴムと、耐熱性および耐候性に優れたEP T (EPDM) とのブレンド系ゴム組成物が従来より種々検討されている。しかしながら、EP T が有する動的特性のレベルとジェン系ゴムが有する動的特性のレベルとが異なっているため、均一な物性を示すブレンド系ゴム組成物は、従来得られなかった。なお、自動車タイヤにおける動的特性は、燃費を悪化させない材料であるか否かを問題にし、その指標は $\tan \delta$ (損失正接) 値であり、 $\tan \delta$ 値が低いほど動的特性に優れている。

【0005】一方、自動車用防振ゴム製品については、エンジンルーム内の高温化に伴って、現行ジェン系ゴムである天然ゴムをベースとした防振ゴム製品では、実用に耐え得る耐疲労性が得られなくなっている。

【0006】したがって、優れた耐熱性を有し、かつ、動的特性および耐疲労性がジェン系ゴムと同等以上である新しいゴム材料の出現が望まれている。一般に、耐疲労性を向上させるためには、材料は力を緩和する機構を有することが必要であり、そのためにはモノサルファー状態の架橋形態よりはポリサルファー状態の架橋形態を示すことが必要であり、また、適度な架橋密度にすることが必要である。

【0007】一方、動的特性を良くするためには、架橋密度を高くする必要がある。しかしながら、既存の技術では、EP T の動的特性をNR等のジェン系ゴムの動的特性と同等に合わせようとするに架橋密度が高くなりす*



【0014】上記一般式[1]において、Rは、炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、R¹は、炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基であり、nは、0、1または2であり、R²は、炭素原子数が1~6である、2価の直鎖状または分枝状の炭化水素基であり、R³は、炭素原子数6~12のアリーレン基であり、mおよびpは、それぞれ※

* ぎ、結果として耐疲労性が悪くなり、動的特性と耐疲労性との物性を両立させることはできなかった。

【0008】防振ゴムにおける動的特性は、低い動倍率を有するかどうかを問題にし、動倍率と $\tan \delta$ 値とはほぼ比例する関係にあるので、その指標として $\tan \delta$ 値を採用することができる。

【0009】本発明者等は、上記のような問題を鋭意検討し、耐熱性に優れたエチレン-プロピレン-非共役ジェン共重合体ゴムと特定のアルコキシシラン化合物と特定の微粉珪酸および/または珪酸塩とを用いて、微粉珪酸および/または珪酸塩とポリマー、すなわちエチレン-プロピレン-非共役ジェン共重合体ゴムとの相互作用をアルコキシシラン化合物を介して強くすることによって、二律背反の関係にある動的特性と耐疲労性とを共に向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、天然ゴムなどのジェン系ゴムと同等の耐疲労性および動的特性を有するとともに、耐熱性および耐候性に優れたゴム組成物を提供することを目的としている。

【0011】また、本発明は、上記のゴム組成物の加硫方法を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明に係る加硫可能ゴム組成物は、エチレン-プロピレン-非共役ジェン共重合体ゴム (EPDM) と、下記の一般式[1]または一般式[2]で表わされるアルコキシシラン化合物の少なくとも1種類と、比表面積が5~100m²/g (BET吸着量: IS 0 5794/1, Annex D) である微粉珪酸および/または珪酸塩とを含有してなることを特徴としている。

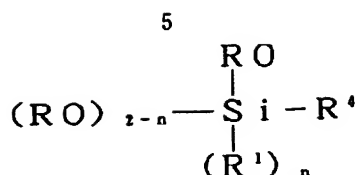
【0013】

【化3】

※れ0または1であり、かつ、mとpとが同時に0となることはなく、qは、1または2であり、Bは、qが1であるとき-SCNまたは-SHであり、またqが2であるとき-Sx- (式中のxは2~8の整数である) である。

【0015】

【化4】



... [2]

【0016】上記一般式〔2〕において、Rは、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、R'は、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、nは、0、1または2であり、R¹は、炭素原子数が2～20である、1価の直鎖状または分枝状の不飽和炭化水素基である。

【0017】本発明に係るゴム組成物においては、上記エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムとしては、ムーニー粘度(MS₁₊₄, 160℃)40～80のエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムが好ましい。

【0018】また、本発明に係る加硫方法は、本発明のゴム組成物を100～270℃で、加熱温度に応じて1～150分間加熱してなることを特徴としている。本発明に係るゴム組成物およびその加硫方法によって得られる加硫ゴムは、NRなどのジエン系ゴムと同等の耐疲労性および動的特性を有するとともに、耐熱性および耐候性に優れている。

【0019】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るゴム組成物およびその組成物から得られる加硫ゴムについて具体的に説明する。

【0020】まず、本発明に係るゴム組成物について説明する。本発明に係るゴム組成物は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムと、特定のアルコキシシラン化合物と、特定の微粉珪酸および/または珪酸塩とを含有してなる。

【0021】

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム

本発明で用いられるエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムは、エチレン含量が通常50～83モル%、好ましくは50～73モル%であり、プロピレン含量が通常50～17モル%、好ましくは50～27モル%である。

【0022】上記の非共役ジエンとしては、具体的に、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロ

ピニル-2-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエン等のトリエンが挙げられる。中でも、1,4-ヘキサジエンおよび環状非共役ジエン、特に5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましく用いられる。本発明において、非共役ジエンとして、5-エチリデン-2-ノルボルネンを用いたとき、最も耐疲労性に優れたゴム組成物、加硫ゴムが得られる。

【0023】また、本発明で用いられるエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムは、非共役ジエン含量の指標であるヨウ素価が通常、8～30、好ましくは8～25である。

【0024】本発明で用いられるエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムは、ムーニー粘度MS₁₊₄(160℃)が通常40～80、好ましくは50～80である。本発明において、ムーニー粘度MS₁₊₄(160℃)が上記のような範囲にあるエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムを用いると、天然ゴム等のジエン系ゴムと同等以上の耐疲労性を示すゴム組成物、加硫ゴムを得ることができる。さらに、ムーニー粘度MS₁₊₄(100℃)60～200を有するエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムも、本発明の組成物に用いることができる。

【0025】本発明においては、ゴム成分として、上記のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムを単独で用いることができるが、さらに他のゴムまたはプラスチックを配合して用いてもよい。たとえば、上記共重合体ゴムとジエン系ゴムとのブレンド物を用いることができる。

【0026】上記のジエン系ゴムとしては、具体的には、天然ゴム(NR)、イソプロピレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)などが挙げられる。中でも、天然ゴム、イソブレンゴムが好ましい。上記のジエン系ゴムは、単独で、または組み合わせて用いられる。プラスチックとしては、具体的には結晶性のポリプロピレン、4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。

【0027】本発明においては、ジエン系ゴムは、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴムの合計量100重量部に対して、通常20～50重量部の割合で用いられる。

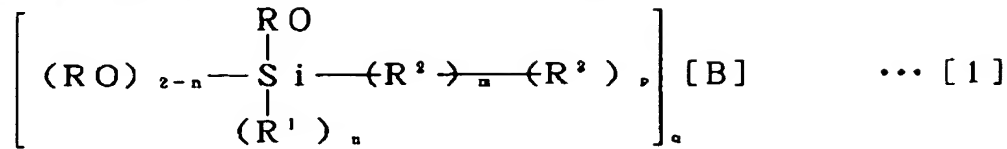
【0028】アルコキシシラン化合物

本発明で用いられるアルコキシシラン化合物は、下記の

一般式〔1〕または〔2〕で表わされ、シランカップリング剤としての役割をも果たす。

* 【0029】

* 【化5】



【0030】上記一般式〔1〕において、Rは、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、R¹は、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、nは、0、1または2である。

【0031】また、R²は、炭素原子数が1～6である、2価の直鎖状または分枝状の炭化水素基であり、R³は、炭素原子数6～12のアリーレン基であり、mおよび

※およびpは、それぞれ0または1であり、かつ、mとpとが同時に0となることはない。

10 【0032】qは1または2であり、Bは、qが1であるとき-SCNまたは-SHであり、またqが2であるとき-Sx-（式中のxは2～8の整数である）である。

【0033】

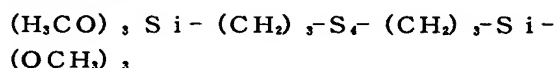
【化6】



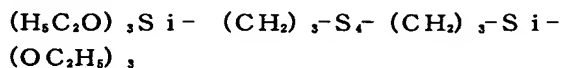
【0034】上記一般式〔2〕において、R、R¹およびnは、それぞれ上記一般式〔1〕におけるR、R¹およびnと同じである。またR⁴は、炭素原子数が2～20である、1価の直鎖状または分枝状の不飽和炭化水素基である。

【0035】上記一般式〔1〕で表わされるアルコキシシラン化合物のうち、一般式〔1〕中のBが-S_q-である、下記に示すようなトリアルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。

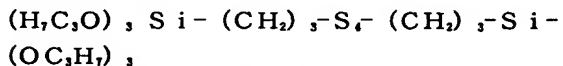
(1) ビス-3-（トリメトキシシリル）プロピル-テトラスルファン



(2) ビス-3-（トリエトキシシリル）プロピル-テトラスルファン



(3) ビス-3-（トリプロポキシシリル）プロピル-テトラスルファン



上記化合物のうち、特に上記（2）のビス-3-（トリエトキシシリル）プロピル-テトラスルファンが好ましい。

【0036】上記一般式〔2〕で表わされるアルコキシシラン化合物のうち、好ましく用いられるアルコキシシラン化合物としては、下記のような化合物が挙げられる。

(4) (C₂H₅O)₃Si-CH₂CH₂CH=CH₂
3-ブテン-トリエトキシシラン

上記のような一般式〔1〕または〔2〕で表わされるアルコキシシラン化合物を用いることにより、優れた動的特性を有する加硫ゴムを得ることができる。

【0037】本発明では、アルコキシシラン化合物は、微粉珪酸または珪酸塩の比表面積1m²当り、通常0.1×10⁻⁶モル～13.5×10⁻⁶モル、好ましくは0.3×10⁻⁶モル～10.5×10⁻⁶モルのアルコキシシリル基を利用可能とする量で用いられる。アルコキシシリル基の量が、比表面積1m²当たり0.1×10⁻⁶モル未満になると、微粉珪酸または珪酸塩表面の変性が少なすぎるので、充填剤／ポリマーの架橋が少なくなりすぎ、動的特性に対する改良効果は余りに少ない。一方、アルコキシシリル基の量が比表面積1m²当たり13.5×10⁻⁶モルを越えると、アルコキシシラン化合物は反応性微粉珪酸または珪酸塩表面に対しては過剰であり、配合物の動的特性のさらなる改良に対しては、わずかな効果を与えるにすぎない。

【0038】アルコキシシラン化合物を上記のような割合で用いることにより、耐熱性、耐疲労性および動的特性に優れたゴム組成物を得ることができる。

微粉珪酸および／または珪酸塩

本発明で用いられる微粉珪酸類および微粉珪酸塩類は、比表面積が5～100m²/g（BET吸着量：ISO 5794/1, Annex D）、好ましくは20～90m²/gである。本発明においては、微粉珪酸類および微粉珪酸塩類をそれぞれ単独で用いることもできるし、またこれらを組み合わせて用いることもできる。

【0039】本発明においては、微粉珪酸および／または珪酸塩は合計で、ゴム成分100重量部に対して、通常5～90重量部、好ましくは20～80重量部の割合

で用いられる。

【0040】また、本発明のゴム組成物を防振ゴム製品に使用する場合、防振ゴム製品の用途に応じた振動の減衰効果が発揮される動的特性が要求されるため、その用途目的に応じて、上記アルコキシシラン化合物および微粉珪酸および／または珪酸塩の配合比を調整して使用することになる。

【0041】その他の成分

本発明においては、ゴム組成物中に、本発明の目的の範囲を損なわない範囲で、上記微粉珪酸および珪酸塩以外

【0042】上記の微粉珪酸および珪酸塩以外の無機充填剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、微粉ケイ酸、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

【0043】このようなカーボンブラックの比表面積は5～90m²/gであり、また無機充填剤の比表面積は1～30m²/gであることが好ましい。本発明に係わるゴム組成物において、カーボンブラックの量は、0.1～60重量部であることが好ましい。また本発明に係るゴム組成物において、無機充填剤の成分の合計量は、ゴム成分100重量部に対して、通常0.1～120重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは10～100重量部である。無機充填剤の成分の合計量が余り多くなると、動的特性、耐疲労性に優れたゴム組成物、加硫ゴムを得ることはできない。

【0044】加硫ゴムの製造方法

本発明に係るゴム組成物から加硫ゴムを得るには、通常一般のゴムを加硫するときと同様に、後述する方法で未加硫の配合ゴム（ゴム組成物）を一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後加硫を行なえばよい。

【0045】本発明に係る加硫ゴムを製造する際に、意図する加硫ゴムの用途、それに基づく性能に応じて、上記のゴム成分、アルコキシシラン化合物、および微粉珪酸および／または珪酸塩の他に、軟化剤の種類および配合量、さらには加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物の種類および配合量、そして加硫ゴムを製造する工程が適宜選択される。上記軟化剤としては、通常、ゴムに用いられる軟化剤が用いられるが、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；またはその配合物を、100重量部のゴム成分に対して、0～60重量部、好ましくは2～40重量部の割合で用いることができる。

【0046】さらに、密ロウ、カルナウバロウ、ラノリ

ン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質などが用いられる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0047】本発明において、加硫ゴムを製造する際は、加硫剤として、以下のようなイオウ系化合物が用いられる。イオウ系化合物としては、具体的には、イオウ、塩化イオウ、二塩化イオウ、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが用いられ、なかでも、イオウが好ましく用いられる。

【0048】上記イオウ系化合物は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合ゴム100重量部に対して、0.1～4重量部、好ましくは0.5～3重量部の割合で用いられる。

【0049】本発明において、加硫ゴムを製造する際は、加硫剤としてイオウ系化合物を用いるときは、加硫促進剤の併用が好ましい。加硫促進剤としては、具体的には、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾールジスルフィド等のチアゾール系化合物；ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソトリルグアニジン、オルソトリル・バイ・グアナイド、ジフェニルグアニジン・フタレート等のグアニジン系化合物；アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒド-アンモニア反応物等のアルデヒド-アミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物；2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物；チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリア等のチオユリア系化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等のチウラム系化合物；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオ酸塩系化合

物；ジブチルキサンテグ酸亜鉛等のキサンテート系化合物；その他、亜鉛華などの化合物が用いられる。

【0050】上記加硫促進剤は、ゴム成分、すなわちエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で用いられる。

【0051】本発明においては、アルコキシシラン化合物と、微粉珪酸および／または珪酸塩とを、予め処理して上記ゴム成分に配合することが好ましい。たとえば、

【0052】用いられる微粉珪酸および／または珪酸塩の全量をアルコキシシラン化合物で変性する必要はなく、その一部のみを変性し、残部を変性しないで用いることもできる。用いられるカーボンブラックは、前もって混合するか、または有機シリコン化合物で化学的に変性してもよい。この調製方法は、ドイツ国特許出願第4023537号明細書に記載されている。

【0053】未加硫の配合ゴムは、以下の方法により調製される。すなわちバンバリーミキサーなどのミキサー類を用いて、前述のゴム成分、アルコキシシラン化合物、および微粉珪酸および／または珪酸塩、さらには軟化剤を80~150℃の温度で3~10分間混練し、次いで、バンバリーミキサーまたはオープンロールなどのロール類を用いて、加硫剤、必要に応じて加硫促進剤または加硫助剤を追加混合し、ロール温度40~60℃で5~30分間混練した後、混練物を押出し、リボン状またはシート状の配合ゴムを調製する。

【0054】このように調製された配合ゴムは、押出成形機、カレンダーロール、またはプレスにより意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入し、100~270℃の温度で1~150分間加熱し、加硫ゴムとする。このような加硫を行なう際に、金型を用いてもよいし、また金型を用いなくてもよい。金型を用いない場合には、成形、加硫の工程は通常、連続的に実施される。

【0055】

【発明の効果】本発明に係るゴム組成物は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムと、アルコキシシラン化合物と、微粉珪酸および／または珪酸塩とからなるので、動的特性に優れるとともに、機械的特性、耐動的疲労性および耐熱老化性に優れるという効果があり、また上記のような効果を有する加硫ゴムを提供することができる。

【0056】本発明に係るゴム組成物から得られる加硫ゴムは、上記のような効果を有するので、タイヤ、自動車部品、一般工業用部品、土木建材用品などの用途に広く用いられる。とりわけ、耐動的疲労性の要求される用途、たとえばタイヤトレッド、タイヤサイドウォール、ワイパーブレード、自動車用エンジンマウントなどに好

適に用いることができる。

【0057】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における加硫シートの評価試験方法は、以下のとおりである。

【0058】〔1〕引張り試験

加硫ゴムシートを打抜いてJIS K 6301 (1989年)に記載されている3号形ダンベル試験片を得、該試験片を用いて同JIS K 6301第3項に規定される方法に従い、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で引張り試験を行ない、25%モジュラス (M_{25})、50%モジュラス (M_{50})、100%モジュラス (M_{100})、200%モジュラス (M_{200})、300%モジュラス (M_{300})、引張破断点応力 T_b (kgf/cm²) および引張破断点伸び E_b (%) を測定した。

【0059】〔2〕硬さ試験

硬さ試験は、JIS K 6301 (1989年)に準拠して、スプリング硬さ H_s (JIS A硬度) を測定した。

【0060】〔3〕伸長疲労試験 (モンサント疲労試験)

加硫ゴムシートを打抜いてJIS K 6301に記載されている3号形ダンベル試験片を得、このようにして得られた試験片20本についてそれぞれ伸長率を200%とし、測定温度25℃、回転速度300rpmの条件で伸長疲労させ、そのダンベル切断時の回数の平均値をもって耐動的疲労性 (耐久性) の指標とした。

【0061】〔4〕耐熱老化試験

耐熱老化試験は、JIS K 6301 (1989年)に準拠して、空気加熱老化を行ない、老化後の引張強さ、伸び、引張応力を測定し、老化させていないオリジナルの値に対して保持率 (%) で示した。

【0062】〔5〕永久伸び試験 (PSM)

永久伸び試験は、JIS K 6301に準拠して、1号形ダンベル試験片を得、測定試料を200%延伸後10分間保持した後収縮させ10分後に永久伸びの測定を行なった。

【0063】〔6〕動的特性の評価 ($\tan \delta$)

動的特性の試験 (動的粘弾性試験) は、JIS K 6394に準拠し、レオメトリック (Rheometrics) 社製の粘弾性試験機 (型式RDS-2) を用いて、測定温度25℃、80℃、周波数10Hzおよび歪率1%の条件で行ない、 $\tan \delta$ を求めた。

【0064】〔7〕圧縮永久歪試験

圧縮永久歪試験は、JIS K 6301 (1989年)に準拠して行ない、圧縮永久歪率 (%) を求めた。

【0065】また、実施例および比較例で用いたエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、アルコキシシラン化合物、および微粉珪酸は、下記の通りである。

(1) エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム * 【0066】
* 【表1】

第1表

	EPT-1	EPT-2	EPT-3
エチレン含量 [モル%]	70	71	70
ヨウ素価 (ENB)	18	20	19
MS ₁₊₄ (160℃)	70	20	45

【0067】 (2) アルコキシシラン化合物 (シランカ※ ※ ップリング剤)
(H₃C₃O), Si-(CH₂)₃-Si-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃,
.....デグサ・アクチエンゲゼルシャフト社製、Si-6 ★ 【0068】

9

【表2】

(3) 微粉珪酸

★
第2表

製品名	DUROSIL (*1)	VN3 (*2)
比表面積 [m ² /g] (BET)	50	170
pH	9	6.3
DBP吸油量 [g/100g]	220	270
平均凝集体サイズ [μm]	4.5	15

(*1) : デグサ・アクチエンゲゼルシャフト社製

(*2) : デグサ・アクチエンゲゼルシャフト社製

【0069】

【比較例1】第1表に示したEPT-1 100重量部と、パラフィン系オイル〔三新化学工業(株)製、サンセン4240〕60重量部と、亜鉛華1号5重量部と、ステアリン酸1重量部と、FEFカーボンブラック〔旭カーボン(株)製、旭60HG〕60重量部とを容量4.3リットルのパンバリーミキサー〔神戸製鋼所(株)製〕で混練した。

【0070】このようにして得られた混練物をおよそ50℃に冷却した後、混練物に、硫黄1.5重量部、ノクセラーM〔大内新興化学工業(株)製MBT、加硫促進剤〕1.0重量部、ノクセラーTRA〔大内新興化学工業(株)製、加硫促進剤〕0.8重量部、ノクセラーBZ〔大内新興化学工業(株)製ZnBDC、加硫促進剤〕1.5重量部およびノクセラーTT〔大内新興化学工業(株)製TMTD、加硫促進剤〕0.8重量部を加えて8インチロール(前後のロール温度:55℃)で混練した後、シート状に分出して150℃で20分間プレスして厚み2mmの加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を上記方法に従って行なった。

【0071】また、上記プレス条件を150℃、22分にして圧縮永久歪試験用の厚物の加硫ゴム成形体を得、

この厚物の加硫ゴム成形体について、圧縮永久歪試験を行なった。

【0072】結果を第3表に示す。

【0073】

【実施例1】比較例1において、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を40重量部に変更し、さらに上記の第2表に示したDUROSILを20重量部および上記のアルコキシシラン化合物を1重量部用いた以外は、比較例1と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0074】結果を第3表に示す。

【0075】

【実施例2】比較例1において、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を20重量部に変更し、さらに上記の第2表に示したDUROSILを40重量部および上記のアルコキシシラン化合物を2重量部用いた以外は、比較例1と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0076】結果を第3表に示す。

【0077】

【実施例3】比較例1において、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を0重量部に変更し、さらに上記

の第2表に示した DUROSILを60重量部および上記のアルコキシシラン化合物を3重量部用いた以外は、比較例1と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0078】結果を第3表に示す。

【0079】

【実施例4】実施例3において、EPT-1の代わりに、上記の第1表に示したEPT-3を用いた以外は、実施例3と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0080】結果を第3表に示す。

【0081】

【比較例2】比較例1において、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を40重量部に変更し、さらに上記の第2表に示したVN3を20重量部および上記のアルコキシシラン化合物を3重量部用いた以外は、比較例1と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0082】結果を第3表に示す。

【0083】

【比較例3】比較例1において、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を20重量部に変更し、さらに上記の第2表に示したVN3を40重量部および上記のアルコキシシラン化合物を6重量部用いた以外は、比較例1と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0084】結果を第3表に示す。

【0085】

【比較例4】比較例1において、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を0重量部に変更し、さらに上記の第2表に示したVN3を60重量部および上記のアルコキシシラン化合物を9重量部用いた以外は、比較例1と*

*同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0086】結果を第3表に示す。

【0087】

【比較例5】比較例1において、比較例1のEPT-1の代わりに、上記の第1表に示したEPT-2を用い、比較例1のFEFカーボンブラックの配合量を0重量部に変更し、さらに上記の第2表に示した DUROSILを60重量部および上記のアルコキシシラン化合物を3重量部用いた以外は、比較例1と同様にして、加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を行なった。

【0088】結果を第3表に示す。

【0089】

【比較例6】天然ゴム[RSS 1号]100重量部と、パラフィン系オイル[三新化学工業(株)製、サンセン4240]20重量部と、亜鉛華1号5重量部と、ステアリン酸1重量部と、HAFカーボンブラック[旭カーボン(株)製、旭#70]40重量部とを容量4.3リットルのバンバリーミキサー[神戸製鋼所(株)製]で混練した。

【0090】このようにして得られた混練物をおよそ50℃に冷却した後、混練物に、硫黄1.5重量部およびノクセラーCZ[大内新興化学工業(株)製、加硫促進剤]1.0重量部を加えて8インチロール(前後のロール温度:55℃)で混練した後、シート状に分出して150℃で13分間プレスして厚み2mmの加硫シートを得、この加硫シートについて物性評価を上記方法に従って行なった。

【0091】結果を第3表に示す。

【0092】

【表3】

第3表

	比較例	実 施 例			
	1	1	2	3	4
EPT-1	100	100	100	100	—
EPT-3	—	—	—	—	100
パラフィン系オイル	60	60	60	60	60
亜鉛華1号	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1
FEFカーボンブラック	60	40	20	0	0
DUROSIL	0	20	40	60	60
Si-69	0	1	2	3	3
加硫促進剤					
ノクセラーM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ノクセラーTRA	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ノクセラーBZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ノクセラーTT	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫ゴムの物性					
M_{25} [kgf/cm ²]	6	6	6	5	5
M_{50} [kgf/cm ²]	8	9	8	8	8
M_{100} [kgf/cm ²]	14	14	14	13	13
M_{200} [kgf/cm ²]	33	36	33	33	33
M_{300} [kgf/cm ²]	57	62	60	64	65
T_B [kgf/cm ²]	200	195	198	190	184
E_B [%]	650	600	630	600	590
H_B (JISA)	51	50	49	48	48
永久伸び (200%)	4	3	3	2	3
圧縮永久歪 [%]	38	37	36	35	38
耐熱老化性					
$A_R(T_B)$ [%]	93	94	95	96	95
$A_R(E_B)$ [%]	52	58	65	70	68
A_H (JISA)	+5	+4	+4	+4	+4
$\tan \delta$ [$\times 10^{-2}$]					
at 25°C	9.22	7.93	6.54	5.85	6.02
at 80°C	6.99	5.02	3.99	3.14	3.24
伸長疲労試験 [破断までの平均回数]	7,500	10,400	12,200	14,500	8,900

【0093】

【表4】

第3表(続き)

	比較例				
	2	3	4	5	6
EPT-1 EPT-2 パラフィン系オイル 亜鉛華1号 ステアリン酸 FEFカーボンブラック VN3 DUROSIL Si-69	100 0 60 5 1 40 20 0 3	100 0 60 5 1 20 40 0 6	100 0 60 5 1 60 60 0 9	0 100 60 5 1 0 0 60 3	*1
加硫ゴムの物性					
M_{25} [kgf/cm ²]	6	6	6	6	4
M_{50} [kgf/cm ²]	8	8	8	8	6
M_{100} [kgf/cm ²]	14	15	15	14	10
M_{200} [kgf/cm ²]	34	33	32	30	27
M_{300} [kgf/cm ²]	58	56	56	50	57
T_B [kgf/cm ²]	205	195	185	195	227
E_B [%]	640	630	620	600	640
H_s (JISA)	50	50	50	50	40
耐熱老化性					
$A_R(T_B)$ [%]	90	91	94	92	12
$A_R(E_B)$ [%]	50	53	51	56	*2
A_H (JISA)	+4	+3	+3	+3	+21
$\tan \delta$ [$\times 10^{-2}$] at 25°C at 80°C	9.12 6.84	9.11 6.85	9.02 7.02	6.23 4.42	5.91 3.21
伸長疲労試験 [破断までの平均回数]	7,100	6,500	6,800	5,500	12,000

*1: EPTの代わりに、天然ゴムを使用。

*2: 値が低いため測定不可。

*3: 比較例2~5の加硫促進剤および硫黄は、比較例1と同じ。

【0094】上記の第3表における実施例1~3と比較例1との比較より明かなように、本発明の微粉珪酸および/または珪酸塩とアルコキシシラン化合物(シランカップリング剤)を組み合わせることによって、 $\tan \delta$ を低下させる、すなわち動的特性を向上させることができる。また、動的特性の向上(低 $\tan \delta$ 化)と耐疲労性の向上とは、一般に二律背反の関係にあるが、シランカップリング処理した微粉珪酸および珪酸塩の量を増加させることによって、耐疲労性が向上し、かつ、動的特性も向上する。

【0095】また、上記の第3表における実施例1~3と比較例2~4との比較より明かなように、実施例1~3で用いたEPT-1とSi-69(シランカップリング剤)を用いても、微粉珪酸の比表面積が100m²/gを超える場合には、動的特性を改良することはできない。

【0096】さらに、上記の第3表における実施例1~3、比較例5および比較例6の比較より明かなように、比較例6のジエン系ゴムである天然ゴムと同等の耐疲労性を得るためには、EPTのムーニー粘度MS₁₊₄

(160℃)が40以上であることが必要である。

【0097】さらにまた、上記の第3表における実施例3と比較例6との比較より明かなように、実施例3の加硫ゴムは、比較例6のジエン系ゴムである天然ゴムの加硫ゴムよりも耐熱性に優れ、かつ、天然ゴムの加硫ゴムと同等の耐疲労性および動的特性を有している。

【0098】

【実施例5、6および比較例7、8】以下の実施例および比較例により、充填剤含有量および可塑剤含有量を少なくした場合の動的特性の改良を説明する。

【0099】なお、物性評価は、以下の標準試験方法に従った。

- | | | | |
|-----------------------|-----|----|-----|
| (1) 100%モジュラス | DIN | 53 | 504 |
| (2) レジリエンス | DIN | 53 | 512 |
| (4) ショアーA硬度 | DIN | 53 | 505 |
| (5) 誘電損 $\tan \delta$ | DIN | 53 | 513 |
| (6) 複素動的弾性率 | DIN | 53 | 513 |

本実施例および比較例で用いた成分は、以下のとおりである。

【0100】

エチレン-プロピレン-ジエンゴム (Buna)

	AP 3 4 1	AP 4 5 1
エチレン含有量 (%)	5 0	5 0
ジエン含有量 (%)	4	8
ヨウ素価	8	1 4
ムーニー粘度 (1 0 0℃)	7 0	9 0

(DIN 53 523/53 524 の条件下で測定)

イングラプラスト™NS (Ingraplast™NS)	ナフテン系可塑剤
バルカチット™メルカプト (Vulkacit™ Merkapto)	2-メルカプト-ベンゾチアゾール
バルカチット™チウラム (Vulkacit™ Thiuram)	テトラメチルチウラムジスルフィド
Si 6 9	ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) - テトラスルファン
CORAX™N 5 5 0	ファーンエスブラック (デグサ・アクチェンゲゼルシャフト社製)
DUROSIL™	沈降シリカ (デグサ・アクチェンゲゼルシャフト社製) (BET吸着量-比表面積 5 0 m ² /g)

【表5】

【0101】

第4表

処方	比較例 7	比較例 8	実施例 5	実施例 6
Buna AP - 3 4 1	1 0 0	—	1 0 0	—
Buna AP - 4 5 1	—	1 0 0	—	1 0 0
ステアリン酸	1	1	1	1
酸化亜鉛 RS	5	5	5	5
イングラプラスト™NS (Ingraplast™NS)	6 0	6 0	3 3	3 3
CORAX™N 5 5 0	6 0	6 0	5	5
DUROSIL™	—	—	4 0	4 0
Si - 6 9	—	—	2	2
バルカチット™メルカプト (Vulkacit™ Merkapto)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
バルカチット™チウラム (Vulkacit™ Thiuram)	3	3	3	3
硫黄	1. 5	1. 5	1. 5	2
加硫ゴムの物性 (硬化温度: 1 5 0℃)				
1 0 0%モジュラス (MPa)	2. 6	2. 8	2. 9	3. 5
レジリエンス (%)	6 0	6 1	6 9	6 8
ショアーA硬度	6 2	6 1	6 2	6 4

【0102】粘弾性試験条件:

試験装置: MTS 831

試料 : 10φ×10mmの円柱
 150℃でt95%分加硫
 予備荷重: 50N
 応力振幅: ±25N

* 試験時間: 2分

【0103】

【表6】

*

第5表

	温度 ℃	周波数 Hz	複素弾性率E MPa	誘電損 tanδ
比較例7	23	1	5.6	0.041
		5	7.0	0.116
		10	7.1	0.119
		20	7.4	0.122
		30	7.4	0.124
比較例8	23	40	7.5	0.122
		1	5.8	0.041
		5	7.0	0.100
		10	7.1	0.106
		20	7.4	0.107
実施例5	23	30	7.4	0.110
		40	7.4	0.109
		1	6.2	0.019
		5	7.2	0.059
		10	7.3	0.064
実施例6	23	20	7.6	0.067
		30	7.5	0.068
		40	7.6	0.066
		1	6.7	0.015
		5	7.6	0.053
		10	7.7	0.058
		20	7.9	0.060
		30	7.9	0.061
		40	8.1	0.062

【0104】

【表7】

第6表

	温度 ℃	周波数 Hz	複素弾性率 E MPa	誘電損 tan δ
比較例 7	60	1	5.7	0.035
		5	6.6	0.075
		10	6.8	0.077
		20	6.8	0.081
		30	7.0	0.083
		40	6.9	0.083
比較例 8	60	1	6.0	0.023
		5	6.9	0.061
		10	7.0	0.062
		20	7.2	0.066
		30	7.2	0.067
		40	7.3	0.068
実施例 5	60	1	7.0	0.010
		5	7.8	0.033
		10	7.8	0.035
		20	8.0	0.034
		30	8.0	0.037
		40	8.2	0.036
実施例 6	60	1	7.5	0.013
		5	8.3	0.030
		10	8.4	0.032
		20	8.5	0.032
		30	8.4	0.031
		40	8.6	0.030

【0105】上記の表における比較例7、8と実施例5、6との比較より明らかなように、カーボンブラック (CORAXTMN550) に代えてSi-69 (シランカップリング剤) と DUROSILTMとを組み合わせると、*

* モジュラスおよびショア硬度を一定に保ちながら tan δ が著しく減少 (すなわち、動的特性は著しく向上) するとともに、レジリエンスが増加する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C08K 5/54

識別記号

LDD

庁内整理番号

7167-4J

FI

技術表示箇所

(72) 発明者 ライナー パネンカ

ドイツ連邦共和国 ブリュール アウグス

ターフィクトリア シュトラッセ 59 ※

※ (72) 発明者 マリヌス ハッデマン

ドイツ連邦共和国 ベルク・ーグラトバッ

ハ 1 ギーセルベルトシュトラッセ 18

40 (72) 発明者 仲 濱 秀 斉

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内